

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-244841

(43)Date of publication of application : 29.09.1989

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
B32B 27/34
// H05K 1/03

(21)Application number : 63-071819

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.1988

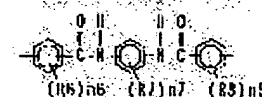
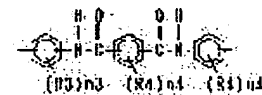
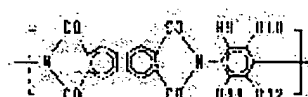
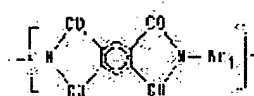
(72)Inventor : TOKUMITSU AKIRA
WATANABE TAKASHI
MIYAMOTO KAZUYA

(54) DOUBLE-CONDUCTIVE SIDED POLYIMIDE LAMINATE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a double-sided flexible printed board, which has high dimensional stability at circuit processing and is excellent in heat resistance and flexibility by a structure wherein the laminate concerned consists of a resin layer made of low thermally expansible polyimide-based resin, a resin layer made of thermoplastic polyimide-based resin having specified glass transition point and conductor layers.

CONSTITUTION: Low thermally expansible polyimide-based resin precursor solution and thermoplastic polyimide-based resin or its precursor solution and simultaneously or successively applied on one side of a conductor so as to obtain a single-conductive sided polyimide laminate through heat treatment. A double-conductive sided polyimide laminate is obtained by fixing said single-conductive sided polyimide laminates, both the resin layers of which are placed inside, under heat and pressure. As the low thermally expansible polyimide-based resin, resin having the linear expansion coefficient of $20 \times 10^{-6}(1/K)$ or less is preferable and polyamide-imide resin having the unit structure represented by the formula I and polyimide resin having the unit structure represented by the formula II are exemplified. In this case, Ar1 in the formula I represents the bivalent aromatic group in formula III or IV. Further, as the thermoplastic polyimide-based resin, any one having the glass transition point of 350°C or lower will do.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特公平 7-39161

(24) (44) 公告日 平成 7 年 (1995) 5 月 1 日

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

B32B 15/08

27/34

7421-4F

請求項の数 10 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願昭 63-71819

(22) 出願日 昭和 63 年 (1988) 3 月 28 日

(65) 公開番号 特開平 1-244841

(43) 公開日 平成 1 年 (1989) 9 月 29 日

審判番号 平 6-1608

(71) 出願人 999999999

新日鐵化学株式会社

東京都中央区銀座 5 丁目 13 番 16 号

(72) 発明者 徳光 明

福岡県北九州市小倉北区中井 2-13-2

(72) 発明者 渡辺 尚

福岡県北九州市小倉北区中井 2-4-6

(72) 発明者 宮本 和弥

福岡県北九州市小倉北区中井 4-10-3

(74) 代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外 2 名)

審判の合議体

審判長 堀 泰雄

審判官 仁木 由美子

審判官 小林 正巳

(56) 参考文献 特開昭 61-181829 (J P, A)

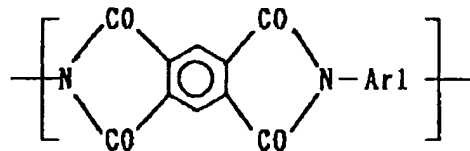
特開昭 61-60725 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 両面導体ポリイミド積層体及びその製造法

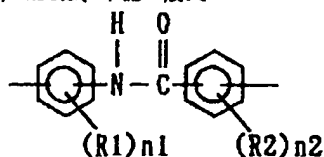
1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 層の低熱膨張性ポリイミド樹脂層と少なくとも 1 層のガラス転移点 350℃以下の熱可塑性ポリイミド樹脂層とを有する樹脂層と、この樹脂層



【但し、式中 Ar1 は、下記一般式



2

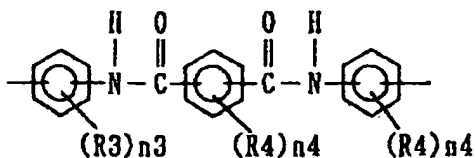
の両面に設けられた導体層とを有することを特徴とする両面導体ポリイミド積層体。

【請求項 2】 低熱膨張性ポリイミド系樹脂が一般式

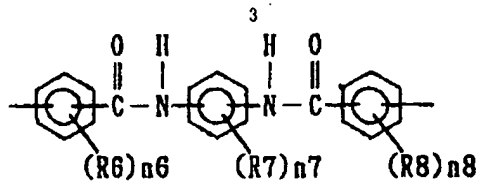
(I)

(I)

10

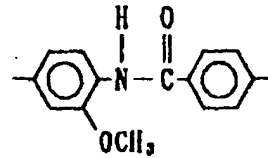


又は



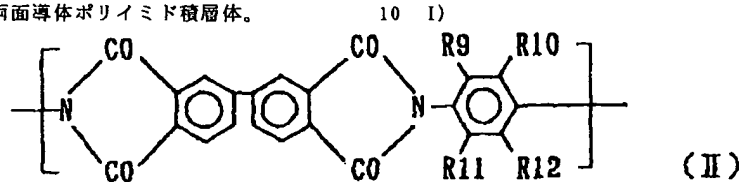
(但し、式中 R1~R8は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン基を示し、互いに同じであっても異なっているもよく、また、n1~n8は0~4の整数である)で示される2価の芳香族基である]で表される単位構造を有する請求項1記載の両面導体ポリイミド積層体。

【請求項3】一般式(I)で表される単位構造において、Ar1が



である請求項2記載の両面導体ポリイミド積層体。

【請求項4】低熱膨張性ポリイミド系樹脂が一般式(I)

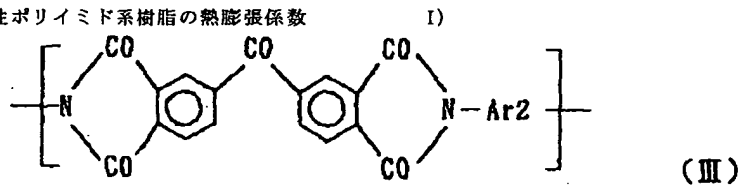


(但し、式中 R9~R12は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン基を示す)で表される単位構造を有する請求項1記載の両面導体ポリイミド積層体。

【請求項5】低熱膨張性ポリイミド系樹脂の熱膨張係数

が 20×10^{-6} (1/K)以下である請求項1ないし4のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

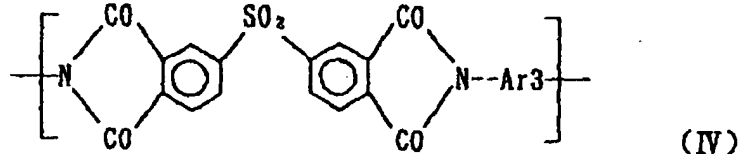
【請求項6】熱可塑性ポリイミド系樹脂が一般式(II)



(但し、式中 Ar2は2価の芳香族基であってその炭素数が12以上である)で表される単位構造を有する請求項1

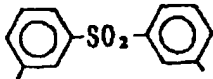
~5のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

【請求項7】熱可塑性ポリイミド系樹脂が一般式(IV)



(但し、式中 Ar3は2価の芳香族基であってその炭素数が12以上である)で表される単位構造を有する請求項1~5のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

【請求項8】一般式(III)又は(IV)で表される単位構造において、Ar2又はAr3が



である請求項6又は7記載の両面導体ポリイミド積層体。

【請求項9】導体の少なくとも1層が銅箔である請求項1~8のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

【請求項10】導体の片面上に低熱膨張ポリイミド系樹脂前駆体溶液及び熱可塑性ポリイミド系樹脂又はその前駆体溶液を用い、少なくとも1層の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層と少なくとも1層の熱可塑性ポリイミド系樹脂層を同時に又は逐次に形成し、これを熱処理して一方の面が導体であって他方の面が熱可塑性ポリイミド系樹脂層である片面導体ポリイミド積層体を製造する工程

と、上記片面導体ポリイミド積層体同志をその樹脂層を内側にして加熱加圧下に圧着し、両面導体ポリイミド積層体とする工程とを含むことを特徴とする両面導体ポリイミド積層体の製造法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐熱性、電気的特性、機械的特性に優れた両面導体ポリイミド積層体に係り、特にフレキシブルプリント基板として好適な回路加工性に優れた両面導体ポリイミド積層体及びその製造法に関する。

〔従来の技術〕

近年、電子部品及びそれを使った電子機器において、その小型化、軽量化の要請が高まり、これに応じて配線材料についてもその簡略化、高密度化の傾向が進み、フレキシブルプリント基板材料等についても例外ではない。フレキシブルプリント基板は、可撓性を有する印刷回路基板であり、電気機器、電子機器の小型化、軽量化に大いに貢献している。このフレキシブルプリント基板については、現在、その片面側のみに導体層を有する片面構

造のものと、絶縁体層を挟んでその両面側にそれぞれ導体層を有する両面スルーホール構造のものが実用化されているが、特に両面スルーホール構造のものは基板の両面に回路を形成することが可能であり、高密度実装のために近年では多く採用されている。

しかしながら、このような両面スルーホール構造の場合、絶縁体層であるベースフィルムを中心にその両面に接着剤を介して導体の銅箔等を貼り合わせて形成されており、片面構造のフレキシブルプリント基板と比較して一般的にその柔軟性が低いという問題がある。

また、実質的に接着剤層を有しているため、回路基板としての特性の低下、特にポリイミドベースフィルムの有する優れた耐熱性、難燃性等を損ねているという問題がある。さらに、接着剤層を有する他の問題として回路加工性が悪くなるという問題がある。具体的には、スルーホール加工時のドリリングによる樹脂スミアの発生や、導体スルーホールめっき密着性の低下や、エッチング加工時の寸法変化率が大い等の問題が挙げられる。

一方、ICの高密度化、プリント配線の微細化や高密度化に伴ない、発熱が大きくなり、良熱伝導体を貼り合わせる必要がある場合がある。また、よりコンパクトにするため、ハウジングと配線を一体化する方向もある。さらには、電気容量の異った配線を必要としたり、より高温に耐える配線材を必要とすることもある。

〔発明が解決しようとする課題〕

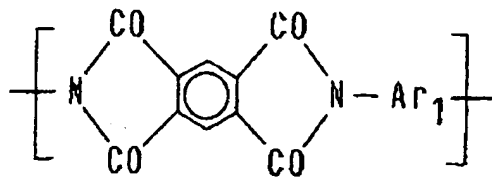
本発明の目的とするところは、回路加工時の寸法安定性が高く、また、耐熱性、可撓性等の特性に優れた両面フレキシブルプリント基板を与えることのできる両面導体ポリイミド積層体及びその製造法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、低熱膨張性ポリイミド系樹脂からなる少なくとも1つの樹脂層と、ガラス転移点が 350℃以下である熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる少なくとも1つの樹脂層と、導体層とを有する両面導体ポリイミド積層体であり、また、導体の片面上に低熱膨張ポリイミド系樹脂前駆体溶液及び熱可塑性ポリイミド系樹脂又はその前駆体溶液を用い、少なくとも1層の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層と、少なくとも1層の熱可塑性ポリイミド系樹脂層を、同時に又は逐次に形成し、これを熱処理し、表面が熱可塑性ポリイミド系樹脂層である片面導体ポリイミド積層体を製造する工程と、上面片面導体ポリイミド積層体同志をその樹脂層を内側にして加熱加圧下に圧着し、両面導体ポリイミド積層体とする工程とを含むフレキシブルプリント基板用の両面導体ポリイミド積層体の製造法である。

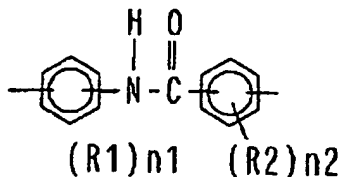
本発明で使用する低熱膨張性ポリイミド系樹脂としては、それが線膨張係数 20×10^{-6} (1/K) 以下のものであることが好ましく、また、フィルムの耐熱性、可撓性等において優れた性能を有するものがよい。ここでポリイミド系樹脂とは、イミド環構造を有する樹脂の総称であり、例えばポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド等が挙げられる。ここで、線膨張係数は、イミド化反応が十分に終了した試料を用い、サーモメカニカルアナライザー (TMA) を用いて、250℃に昇温後に 10℃/min. の速度で冷却して 240℃から 100℃までの平均線膨張係数率を算出して求めたものである。

このような性質を有する低熱膨張性ポリイミド系樹脂の具体例としては、下記一般式 (I)

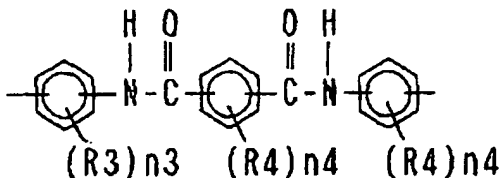
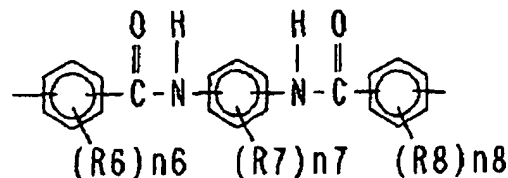


(I)

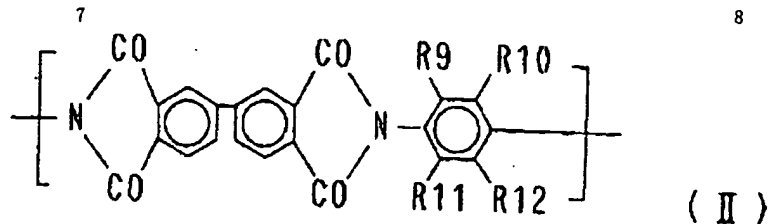
〔但し、式中 Ar₁ は、下記一般式



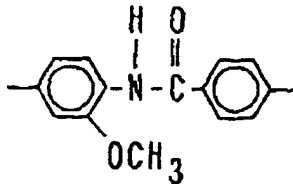
又は



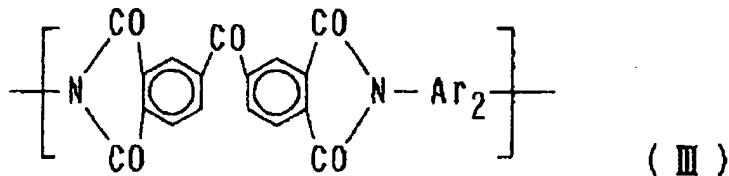
〔但し、式中 R1~R8は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン基を示し、互いに同じであっても異なってもよく、また、n1~n8は0~4の整数である〕で表される2価の芳香族基である〕で表される単位構造を有するポリアミドイミド樹脂や、下記一般式 (II)



(但し、式中 R₉~R₁₂は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン基を示す)で表される単位構造を有するポリイミド樹脂を挙げることができる。低熱膨張性の観点から、好ましくは上記一般式(I)で表される単位構造において、Ar₁が

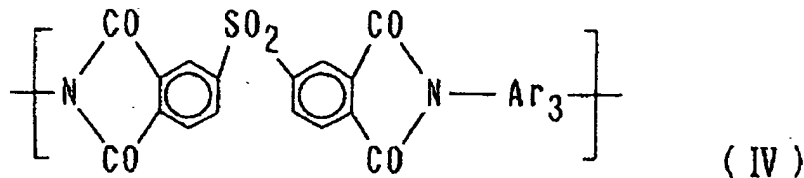


であるポリアミドイミド樹脂である。



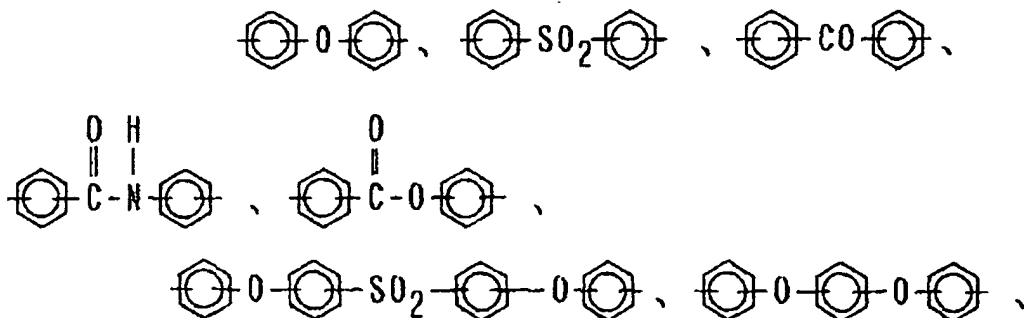
(但し、式中 Ar₂は2価の芳香族基であってその炭素数が12以上である)で表される単位構造を有するものや、

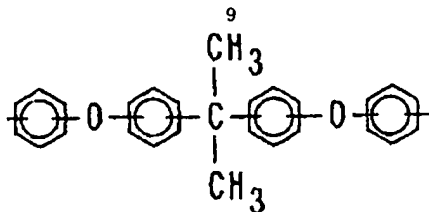
一般式(IV)



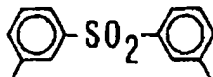
(但し、式中 Ar₃は2価の芳香族基であってその炭素数が12以上である)で表される単位構造を有するものを挙げることができる。

ここで、2価の芳香族基 Ar₁又Ar₂は的具体例としては、例えば、



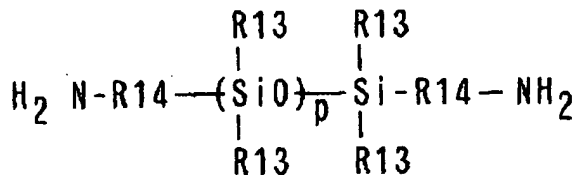


等を挙げることができ、好ましくは

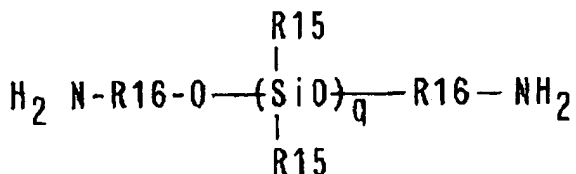


である。

また、これらのポリイミド系樹脂を一般式



又は



(但し、式中 R14及びR16は2価の有機基を示し、R13及びR15は1価の有機基を示し、p及びqは1より大きい整数を示す)で表わされるジアミノシロキサンで変成することもできる。その他、低熱膨張性ポリイミド系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂は、他の構造単位を含んでもよく、その配合割合によって線膨張係数、ガラス転移点等を変化させることができる。さらに、場合によっては、他のポリイミド系樹脂をブレンドすることもできる。

本発明の低熱膨張性ポリイミド前駆体及び熱可塑性ポリイミド前駆体は、ジアミンとテトラカルボン酸無水物とを適当な溶剤中で重合させることにより得られる。ここでいう溶剤とは、ジアミン及び酸無水物に対して不活性であり、かつ、生成物であるポリイミドをよく理解するものである必要がある。このような溶剤としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、キノリン、イソキノリン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。これらは単独であっても、また、混合溶剤としても使用できる。重合後のポリイミド前駆体溶液は、そのまま導体上にコーティングしてもよいが、一旦ポリマーとして単離した後適当な濃度で別の溶剤に溶解して使用してもよい。

また、ポリイミドに変換した状態でも溶剤溶解性を示す

10

場合には、ポリイミドに変換した後にポリイミド溶液としてコーティングに使用してもよい。

本発明で使用するポリイミド前駆体溶液又はポリイミド溶液には、公知の酸無水物系やアミン系硬化剤等の硬化剤、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、エポキシ化合物等の接着性付与剤、ゴム等の可撓性付与剤等の各種の添加剤、触媒を加えてもよい。

次に、本発明の両面導体ポリイミド積層体の製造法は、基本的には次の2つの工程を含む。

- 10 すなわち、導体の片面上に低熱膨張ポリイミド系樹脂前駆体溶液及び熱可塑性ポリイミド系樹脂又はその前駆体溶液を用い、少なくとも1層の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層と、少なくとも1層の熱可塑性ポリイミド系樹脂層を、同時に又は逐次に形成し、これを熱処理し、表面が熱可塑性ポリイミド系樹脂層である片面導体ポリイミド積層体を製造する工程と、上記片面導体ポリイミド積層体同志をその樹脂層を内側にして加熱加圧下に圧着し、両面導体ポリイミド積層体とする工程である。

樹脂溶液の導体上へのコーティングの方法としては、い

- 20 かなる方法であってもよく、トクターブレード、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター等公知のコーティング方法で行なうことができる。また、多層ダイのようなコーティング機器を使用して2種以上のポリイミド系樹脂を用いて2層以上を同時にコーティングして2層以上のポリイミド系樹脂を一度に形成することも可能である。

コーティングに使用するポリイミド前駆体溶液のポリマー濃度は、ポリマーの重合度にもよるが、5～30重量%、好ましくは10～20重量%である。ポリマー濃度が5重量%以下では一回のコーティングによって充分な膜厚が得られず、また、30重量%以上では溶液粘度が高くなりすぎてコーティングが困難になる。

導体上に均一な厚みにコーティングされたポリイミド酸溶液は、熱処理により溶剤が除去され、さらにイミド閉環されることになるが、その場合に急激に高温で熱処理すると、樹脂表面にスキン層が生成して溶剤が蒸発し難くなったり、発泡したりするので、低温から徐々に高温まで上昇させながら熱処理していくのが望ましい。この際の最終的な熱処理温度としては300～400℃が好まし

- 40 く、400℃以上ではポリイミドの熱分解が徐々に始まり、また、300℃以下ではポリイミド皮膜が導体面上に十分に配向せず、平面性の良い積層体が得られない。このようにして得られたポリイミド皮膜の厚みは、通常 10

～150μm程度である。

第一の工程では、導体上に低熱膨張性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層のそれぞれを最低限一層づつを有していればよいが、同種のポリイミド樹脂層を2層以上有していてもよい。ただ第二の工程の熱プレスでの加熱圧着特性をよくするためには、樹脂表面層は熱可塑性ポリイミドであることが好ましい。また、導体上に形成され

た低熱膨張性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層との割合は、反りやカールがなくて平面性の良い片面導体ポリイミド積層体を得るためには、低熱膨張性ポリイミド層が80重量%以上含まれていることが好ましい。

第二の工程では、このようにして得られた片面導体ポリイミド積層体同志をその樹脂層を内側にして熱プレスにより加熱加圧下に積層するわけであるが、熱プレスの方法としては通常のハイドロプレス、真空プレス又は熱ラムネーター等を使用することができる。この際の熱プレス温度については、特に特定されるものではないが、熱可塑性ポリイミド系樹脂のガラス転移点であることが望ましい。また、熱プレス圧力については、プレスに使用する機器の種類にもよるが、1～500Kg/cm²、好ましくは5～50Kg/cm²が適当である。

上記第一の工程及び第二の工程は、導体面の酸化を防止するために、不活性ガス雰囲気下で行なうことも可能である。

以上のような本発明の製造法の他に、接着層を有しない両面導体ポリイミド積層体の製造法として、無接着型片面導体ポリイミド積層体のポリイミド系樹脂層にコロナ放電処理、プラズマ処理等を施し、樹脂表面の接着性を高めた後に樹脂層同志を貼り合わせ、両面導体積層体とする方法も適用できる。

本発明の両面導体ポリイミド積層体は、絶縁体としてのポリイミド樹脂層の両面に導体を有するものであるが、導体としては、銅、アルミニウム、鉄、銀、パラジウム、ニッケル、クロム、モリブデン、タングステン、亜鉛又はそれらの合金等を挙げることができ、好ましくは銅である。さらに、好ましくは少なくとも1層が銅であり、より好ましくは2層共に銅である。

また、これらの導体についてはその表面に、接着力の向上を目的として、サイディング、ニッケルメッキ、銅-亜鉛合金メッキ、又は、アルミニウムアルコラート、アルミニウムキレート、シランカップリング剤等によって化学的あるいは機械的な表面処理を施してもよい。

〔実施例〕

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されないことは勿論である。

合成例 1: 低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液の調製

1ℓのガラス製セパラブルフラスコに窒素を通じながら N,N-ジメチルアセトアミド 556g を仕込み、続いて 2'-メトキシ-4,4'-ジアミノベンズアニリド 28.30g (0.110mol) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 22.03g (0.110mol) とを攪拌下に仕込み、その後完全に溶解させた。この溶液を 10℃に冷却し、無水ピロメリット酸 47.84g (0.219mol) を 30℃以下の温度に保たれるように少量づつ添加し、添加終了後引き続き室温で2時間攪拌を続け、重合反応を完結させ、B型粘度計による 25℃のみかけ粘度が約 800ポイズのポリイミド前駆体溶液を得

た。

合成例 2: 低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液の調製

ジアミン成分として p-フェニレンジアミン 20.00g (0.185mol)、酸無水物成分として 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物 54.27g (0.184mol)、反応溶剤として N-メチル-2-ピロリドン 420g を用いた以外は、上記合成例 1 と同様にして、B型粘度計による 25℃のみかけ粘度が約 850ポイズのポリイミド前駆体溶液を得た。

10 合成例 3: 熱可塑性ポリイミド前駆体溶液の調製

ジアミン成分として 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン 30.00g (0.103mol)、酸無水物成分として 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 32.90g (0.102mol)、反応溶剤として N,N-ジメチルアセトアミド 252g を用いた以外は、上記合成例 1 と同様にして、B型粘度計による 25℃のみかけ粘度が 600ポイズのポリイミド前駆体溶液を得た。

合成例 4: 熱可塑性ポリイミド前駆体溶液の調製

20 ジアミン成分として 3,3'-ジアミノフェニルスルホン 0.00g (0.081mol)、酸無水物成分として 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 25.96g (0.081mol)、反応溶剤として ジエチレングリコールジメチルエーテル 138g を用いた以外は、上記合成例 1 と同様にして、B型粘度計による 25℃のみかけ粘度が 100ポイズのポリイミド前駆体溶液を得た。

合成例 5: 熱可塑性ポリイミド前駆体溶液の調製

30 ジアミン成分として 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 25.00g (0.061mol)、酸無水物成分として 3,3'-4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 19.62g (0.061mol)、反応溶剤として N,N-ジメチルアセトアミド 178g を用いた以外は、上記合成例 1 と同様にして、B型粘度計による 25℃のみかけ粘度が 250ポイズのポリイミド前駆体溶液を得た。

合成例 6: 熱可塑性ポリイミド前駆体溶液の調製

40 ジアミン成分として 3,3'-ジアミノジフェニルスルホン 20.00g (0.081mol)、酸無水物成分として 3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸無水物 28.86g (0.081mol)、反応溶剤として ジエチレングリコールジメチルエーテル 147g を用いた以外は、上記合成例 1 と同様にして、B型粘度計による 25℃のみかけ粘度が 120ポイズのポリイミド前駆体溶液を得た。

実施例 1

50 合成例 1 で調製した低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液を 200mm×200mm の SUS 製枠に固定した 35μm 電解銅箔(日鉱グループ(株)製の粗化面にアブリケーターを用いて 240μm の厚みに均一に塗布した。これを 130℃の熱風オーブン中で 10 分間加熱し、溶剤の N,N-ジメチルアセトアミドを除去した。さらに、乾燥した上記樹脂層上に、バーコーター 9 番を用いて合成例 4 で調製した熱可塑性ポリイミド前駆体溶液を 30μm の厚みで積層するよ

うに塗布した。これを熱風オーブン中に入れ、130℃及び160℃でそれぞれ10分間づつ加熱し、さらに15分間かけて360℃まで連続的に昇温させ、樹脂層の厚み25 μ mの反りやカールがなくて平面性が良好な片面銅張ポリイミド積層体を得た。

この片面銅張ポリイミド積層体の銅箔とポリイミド系樹脂層の180°引剥がし強さ(JIS C-6481)を測定した結果は0.9Kg/cm²であり、また、銅箔エッチング後のポリイミドフィルムの線熱膨張係数は12 $\times 10^{-6}$ (1/K)であった。

次に、この片面銅張ポリイミド積層体の2枚をその樹脂層を内側にして重ね合せ、油圧式プレス機で圧力50Kg/cm²、温度340℃の条件下に10分間保持し、全体厚みが120 μ mの両面銅張ポリイミド積層体を得た。

熱圧着面での180°引剥がし強さは1.2Kg/cm²であり、また、この両面銅張ポリイミド積層体を熱風オーブン中200℃で180時間処理した後においても1.1Kg/cm²の接着力を示し、接着力の低下は小さかった。

実施例 2

低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液として合成例2の樹脂溶液を使用し、熱可塑性ポリイミド前駆体溶液として合成例3の樹脂溶液を用いた以外は、上記実施例1と同様にして片面銅張ポリイミド積層体及び両面銅張ポリイミド積層体を作製した。

片面銅張ポリイミド積層体の180°引剥がし強さは0.7Kg/cm²、ポリイミドフィルムの線熱膨張係数は9 $\times 10^{-6}$ (1/K)であった。

また、両面銅張ポリイミド積層体の熱圧着面での180°引剥がし強さは1.5Kg/cm²であり、200℃で180時間後においても1.3Kg/cm²の値を示し接着力の低下は小さかった。

実施例 3

合成例5で調製した熱可塑性ポリイミド前駆体溶液を200mm \times 200mmのSUS製枠に固定した35 μ m電解銅箔(日鉱グールド(株)製)の粗化面にパーコーター9番を用いて30 μ mの厚みで塗布し、熱風オーブン中130℃で2分間加熱し、溶剤を除去した。次に、第一の樹脂層に積層するように合成例1の低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液及び合成例4の熱可塑性ポリイミド前駆体溶液を順次上記実施例1と同様にして塗布し、熱処理を行ない、ポリ

イミド部分が3層からなる反りやカールのない平面性の良好な片面銅張ポリイミド積層体を得た。この片面銅張積層体の180°の引剥がし強さは1.8Kg/cm²であり、エッチング後のポリイミドフィルムの線膨張係数は10 $\times 10^{-6}$ (1/K)であった。

次に、この片面銅張ポリイミド積層体の2枚を実施例1と同様に熱圧着して積層し、両面銅張ポリイミド積層体とした。熱圧着面での180°引剥がし強さは1.2Kg/cm²であり、200℃で180時間処理後の値も1.1Kg/cm²であって

10 接着力の低下は小さかった。

実施例 4

低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液として合成例1の樹脂溶液を、また、熱可塑性ポリイミド前駆体溶液として合成例6の樹脂溶液を使用した以外は、実施例1と同様にして、片面銅張ポリイミド積層体及び両面銅張ポリイミド積層体を得た。

この片面銅張積層体の180°引剥がし強さは0.7Kg/cm²であり、エッチング後のポリイミドフィルムの線膨張係数は11 $\times 10^{-6}$ (1/K)であった。また両面銅張積層体の熱圧着面での180°引剥がし強さは1.4Kg/cm²であり、200℃で180時間処理後の値も1.4Kg/cm²であって接着力の低下はほとんどなかった。

比較例 1

低熱膨張性ポリイミド前駆体に代えて4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと無水ピロメリット酸の反応物のN,N'-ジメチルアセトアミド15重量%溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、片面銅張ポリイミド積層体を作製したが、カールが著しく熱プレスによる両面化はできなかった。また、エッチング後のポリイミドフィルムの線膨張係数は45 $\times 10^{-6}$ (1/K)であった。

[発明の効果]

本発明の両面銅張ポリイミド積層体は、本質的に接着剤層を有しない構造であるため、ポリイミド系樹脂の長所である耐熱性を生かすことができ、また、スルーホール加工性、回路加工時の寸法安定性、可撓性等に優れた性能を有し、しかも、片面の導体層のみエッチングしたような場合でもカールの発生が少ない。

また、本発明の両面銅張ポリイミド積層体の製造法によれば、直接塗工なのでその製造工程が簡略化され、生産性が著しく向上する。